

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Tambahan
Sidang Akademik 1991/92

Jun 1992

FPC 215 Kimia Organik

Masa: (3 jam)

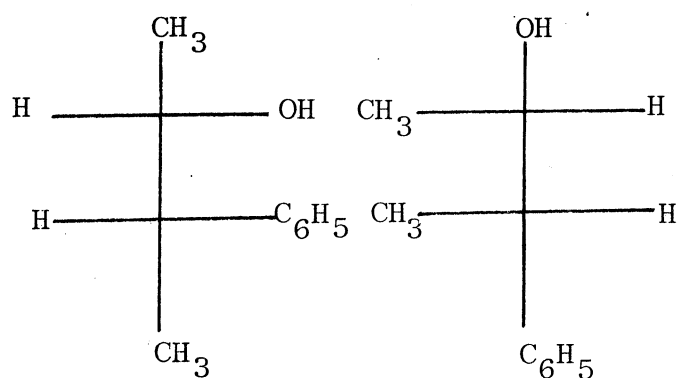
Kertas ini mengandungi ENAM soalan dan 14 muka surat yang bertaip.

Jawab LIMA (5) soalan sahaja.

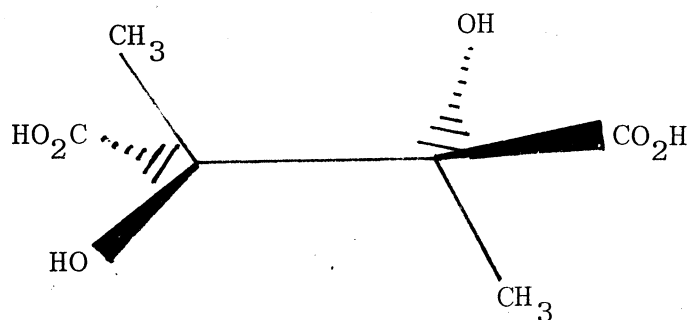
Semua soalan mesti dijawab dalam Bahasa Malaysia.

...2/-

1. (A) (i) Gambarkan isomer geometrik bagi trans-3,7-dimetil-2,6-oktadienal.
- (ii) Susunkan kumpulan-kumpulan berikut mengikut turutan keutamaan berdasarkan Peraturan Cahn-Ingold-Prelog.
- OCOCH₃, -COCH₃, -CONH₂, -CO₂H, -NHCH₃.
- (iii) Apakah perkaitan di antara sepasang stereoisomer berikut:



- (iv) Tukarkan formula baji berikut kepada Projeksi Fischernya



...3/-

(v) Gambarkan Proyeksi Fischer bagi setiap formula berikut:

- (a) (3S, 4R, 5S)-5-kloro-3,4-heksanadiol
- (b) eritro-2,3-pentanadiol
- (c) treo-2,4-dibromoheksana

(14 markah)

(B) Bagi molekul 1,3-dimetilsikloheksana, tunjukkan isomer-isomer geometriknya. Jelaskan perbezaan kestabilan di antara isomer-isomer geometrik tersebut.

(6 markah)

2. Dengan menggunakan contoh yang sesuai, jelaskan pernyataan-pernyataan berikut berserta mekanismenya (kecuali a).

- (a) Karbon pseudokiral
- (b) Tindak balas S_N1
- (c) Tindak balas E2 halosikloheksana
- (d) Tindak balas Cannizzaro
- (e) Tindak balas Wittig

(20 markah)

3. (A) Malonik ester $\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$, bertindak balas dengan etil-2-butenolat dalam kehadiran $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ menghasilkan sebatian M berformula molekul $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Sebatian M apabila dihidrolisis dalam keadaan asid disertai dengan pemanasan menghasilkan asid 3-metil-pentanadioik. Tunjukkan formula struktur M dan tindak-tindak balas terlibat serta mekanismenya.

(7 markah)

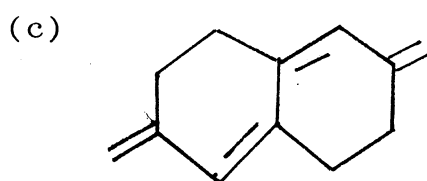
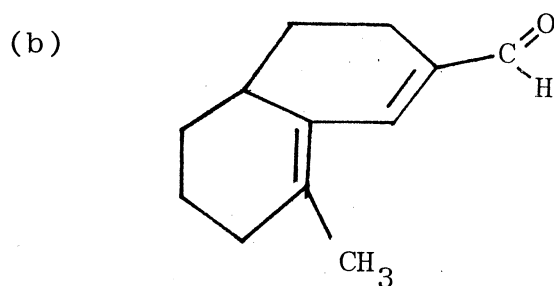
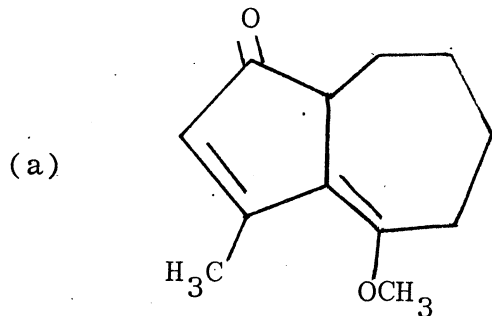
- (B) Cadangkan bagaimana anda menyediakan sebatian-sebatian berikut bermula dari sebatian yang diberikan dan bahan-bahan organik atau tak organik lain yang bersesuaian.

(a) 2-benzilsikloheksanon dari sikloheksanon.

(b) 2,2-dimetil-4-pental dari 2-metilpropanal.

(7 markah)

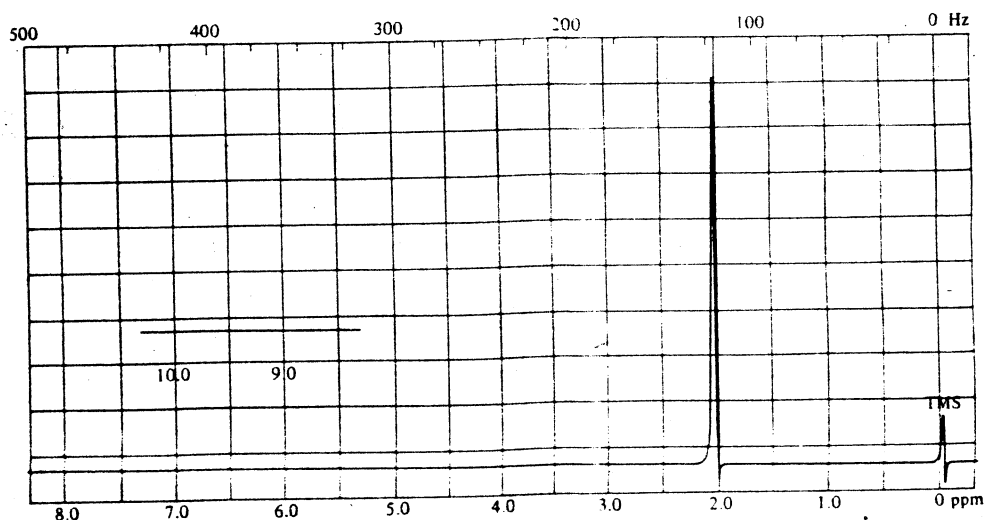
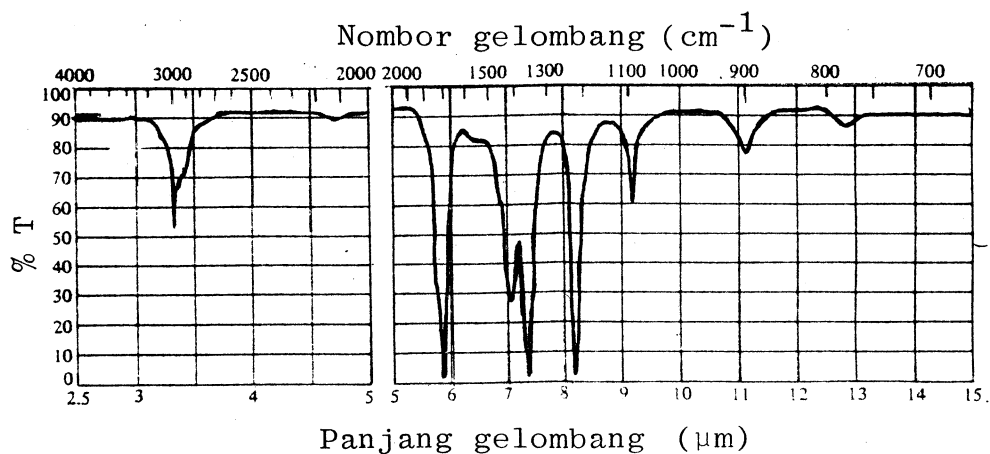
(C) Kirakan λ_{maks} bagi sebatian-sebatian berikut:



(6 markah)

4. (A) Anda diberikan spektra inframerah dan resonans magnet nukleus (nmr) bagi suatu sebatian yang berformula molekul C_3H_6O .

Berdasarkan maklumat daripada kedua-dua spektra ir dan nmr, jelaskan bagaimana anda menentukan struktur sebatian C_3H_6O .



(5 markah)

- (B) Sebatian Y berformula molekul $C_{10}H_{14}O$ adalah bersifat aktif optik. Di dalam spektrum inframerah di antaranya ada menunjukkan jalur-jalur penyerapan pada 3300 cm^{-1} (kuat), 3050 cm^{-1} (lemah), 2940 cm^{-1} (sederhana), $1600-1420\text{ cm}^{-1}$ (beberapa jalur sederhana) dan 800 cm^{-1} (kuat).

Sebatian Y dengan asid kromik memberikan sebatian Z ($C_{10}H_{12}O$) yang positif terhadap ujian iodoform dan menunjukkan jalur kuat pada 1695 cm^{-1} .

Spektrum nmr sebatian Y menunjukkan dublet pada $\delta\ 7.2$ (2 hidrogen), dublet pada $\delta\ 6.9$ (2 hidrogen) kuartet pada $\delta\ 2.6$ (2 hidrogen), singlet $\delta\ 2.0$ (3 hidrogen) dan triplet $\delta\ 1.25$ (3 hidrogen).

Berdasarkan penerangan di atas:

- (i) Cadangkan formula struktur dan nama IUPAC sebatian Y dan Z. Jelaskan bagaimana anda menggunakan maklumat data spektrum ir dan nmr untuk menyokong struktur Y dan Z yang anda cadangkan.

(10 markah)

- (C) Seorang ahli kimia menyediakan 1,3,5-heksatriena dan 1,3,5,7-oktatetraena yang diletakkan di dalam kelalang berbeza tetapi terlupa untuk melabelkannya. Bagaimana beliau boleh mengenalpasti kedua-dua sebatian tersebut dengan spektroskopi ultraungu.

(5 markah)

5. (A) Jelaskan pernyataan-pernyataan berikut:

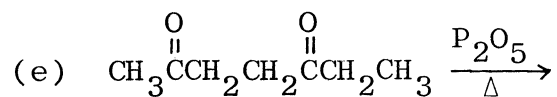
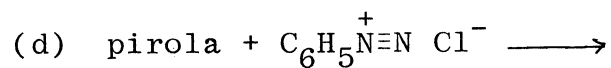
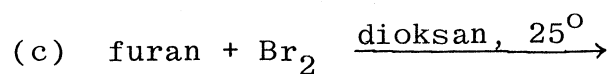
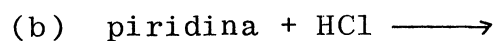
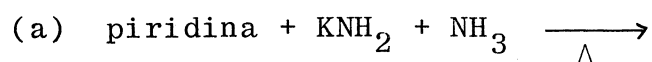
(a) Piridina adalah bes yang lebih kuat daripada pirola.

(4 markah)

(b) Penukargantian elektrofilik pada pirola mudah berlaku pada kedudukan-2 daripada kedudukan-3.

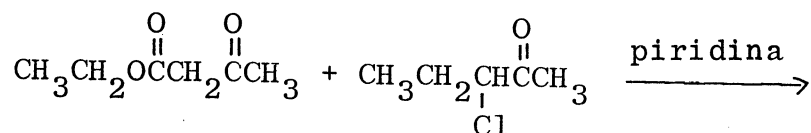
(4 markah)

(B) Lengkapkan tindak balas berikut:



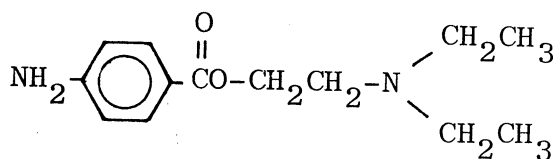
(6 markah)

- (C) Berdasarkan sebatian-sebatian yang diberikan, tunjukkan mekanisme sintesis Feist-Benary bagi menyediakan suatu terbitan furan.



(6 markah)

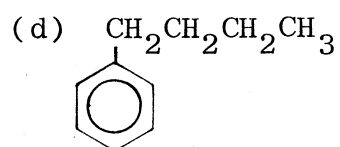
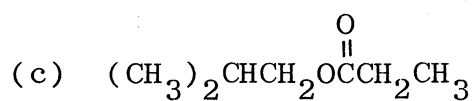
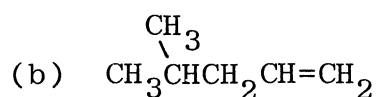
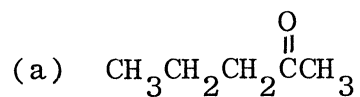
6. (A) Berikut adalah struktur suatu bahan anestetik, novokaina. Ramalkan kedudukan proton-proton (δ ppm) di dalam spektrum n.m.rnya serta nyatakan multiplisitinya.



Novokaina

(10 markah)

- (B) Cadangkan nilai-nilai m/e bagi hasil penyerpihan/ penyusunan semula McLafferty sebatian-sebatian berikut di dalam spektra jisimnya.



(10 markah)

Ciri-Ciri Frekuensi Peregangannya Penyerapan Inframerah

<u>Ikatan</u>	<u>Jenis Sebatian</u>	<u>Julat Frekuensi, cm^{-1}</u>	<u>Keamatan</u>
-OH	alkohol, fenol (bebas)	3650-3590	berubah-ubah tajam
-OH	alkohol, fenol (ikatan-H)	3400-3200	kuat, lebar
-OH	asid (ikatan H)	3000-2500	berubah-ubah lebar
-NH ₂	amino primer atau amida	3500-3300 (dua puncak)	sederhana
-NH-	amino sekunder atau amida	3500-3300 (satu puncak)	sederhana
-C-H	alkana	2960-2850	kuat
-C-H	aldehid	2820-2720 (dua puncak)	lemah
=C-H	alkena dan arena	3100-3010	sederhana
$\equiv\text{C-H}$	alkuna	3300	kuat, tajam
-C \equiv C-	alkuna	2260-2100	berubah-ubah
-C \equiv N	nitril	2300-2000	kuat
C=O	ester	1750-1735 ^a	kuat
C=O	aldehid	1740-1720 ^a	kuat
C=O	keton	1725-1705 ^a	kuat
C=O	asid karboksilik (dimer)	1720-1700 ^a	kuat
C=O	amida	1700-1640 ^a	kuat
N-H (pembengkokan)	amida	1600-1500	kuat
C=C	alkena	1680-1620 ^a	berubah-ubah
C=C	arena	1600, 1580, 1500, 1450	kuat-sederhana
-NO ₂	sebatian nitro	1500-1600	kuat

^atak berkonjugasi. Konjugasi bagi satu ikatan multipel merendahkan frekuensi sebanyak 30 cm^{-1} .

-C-O	alkohol, eter, ester dan asid	1300-1000	kuat
-C-X	halida	1000- 500	kuat
-C-H	alkana (pembengkokan)	1540-1300	kuat-sederhana
=C-H	alkena (pembengkokan)	1450-1300 1000- 800	sederhana kuat
=C-H	arena (pembengkokan)	1200-1000 700- 900	sederhana kuat

Peraturan Fieser-Woodward Untuk Penyerapan Diena dan Triena

Nilai yang diperuntukkan kepada diena heteroanular induk atau diena rantai terbuka	214 nm
--	--------

Nilai yang diperuntukkan kepada diena homoanular induk	253 nm
--	--------

Penambahan untuk

(a) tiap-tiap penukarganti alkil atau baki gelang	5 nm
---	------

(b) tiap ikatan dubel eksosiklik	5 nm
----------------------------------	------

(c) tiap tambahan ikatan dubel	30 nm
--------------------------------	-------

(d) auksokrom - OAsil	0 nm
-----------------------	------

- OAlkil	6 nm
----------	------

- SAlkil	30 nm
----------	-------

- Cl, -Br	5 nm
-----------	------

- NAlkil ₂	60 nm
-----------------------	-------

JUMLAH

λ dikira

**Peraturan Fieser-Woodward Untuk Penyerapan Keton dan Aldehid,
 α , β -taktepu**

δ γ β α

C=C-C=C-C=O

Nilai yang diperuntukkan kepada keton siklik enam-ahli, α , β -taktepu induk atau keton asiklik α , β -taktepu induk 215 nm

Nilai yang diperuntukkan kepada keton siklik lima-ahli α , β -taktepu induk 202 nm

Nilai yang diperuntukkan kepada aldehid α , β -taktepu induk 207 nm

Penambahan untuk setiap:

(a) ikatan dubel lanjutan daripada pengkonjugatan 30 nm

(b) kumpulan alkil atau baki gelang

α 10 nm

β 12 nm

γ dan yang lebih tinggi 18 nm

(c) auksokrom

(i) -OH α 35 nm
 β 30 nm
 δ 50 nm

(ii) -OAc α β δ 6 nm

(iii) -OMe α 35 nm
 β 30 nm
 γ 17 nm
 δ 31 nm

(iv) SAlk β 85 nm

(v) -Cl α 15 nm
 β 12 nm

(vi) -Br α 25 nm
 β 30 nm

(vii) -NR₂ β 95 nm

(d) ikatan dubel eksosiklik 5 nm

(e) komponen homodiena 39 nm

λ
dikira

JUMLAH

 -ooOoo-